

牛尾蒿两变种精油的化学成分*

郑维发 谭仁详 刘志礼

(南京大学, 南京 210093)

CHEMICAL CONSTITUENTS OF ESSENTIAL OIL OF TWO VARIETIES OF *ARTEMISIA DUBIA* WALL. EX BESS.

Zheng Wei-fa Tan Reng-xiang Liu Zhi-li

(Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract The essential oil of *Artemisia dubia* var. *dubia* and *A. dubia* var. *subdigitata* were analysed by GC-MS and a total of 82 compounds including 50 terpenoids, 12 aromatics and 20 aliphatics were identified, among which variety *dubia* and var. *subdigitata* contained 54 and 67 compounds respectively. Comparative studies indicate that 39 compounds (27 terpenoids, 5 aromatics and 7 aliphatics) were shared by the two varieties. The difference in constituents of essential oil between the two varieties is that more types of biocyclic and tricyclic sesquiterpenes, aromatics and aliphatics were shown in *A. dubia* var. *subdigitata* than *A. dubia* var. *dubia*. Compositionally, the terpenoids in essential oil of the two varieties were endowed with a higher degree of cyclization than those of the species from Subgen. *Artemisia*, but similar to those of the species from Subgen. *Dracunculus*. Thus the assignment of the two varieties in Subgen. *Dracunculus* was consistent with the phylogeny of the genus *Artemisia*.

Key words *Artemisia*; *A. dubia* var. *dubia*; *A. dubia* var. *subdigitata*; essential oil

摘要 本文以气相色谱-质谱计算机联用的方法分析了牛尾蒿原变种 *Artemisia dubia* var. *dubia* 及无毛变种 *A. dubia* var. *subdigitata* 的精油化学成分, 共鉴定出 82 种化合物, 其中萜类 50 种, 芳香类 12 种, 脂肪族类 20 种。经比较研究表明, 这两变种的精油中有 39 种化合物 (27 种萜类, 5 种芳香类和 7 种脂肪族类化合物) 相同, 而它们的差别在于牛尾蒿无毛变种中二环、三环倍半萜、芳香类及脂肪族类化合物的类型比原变种多。从精油的萜类化学组成特点来看, 这两个变种的萜类化合物环化程度比蒿亚属植物高, 而与龙蒿亚属植物相近。因此, 这两个变种归属于龙蒿亚属较合适。

关键词 蒿属; 牛尾蒿原变种; 牛尾蒿无毛变种; 精油

牛尾蒿 *Artemisia dubia* Wall. ex Bess 有牛尾蒿原变种 *A. dubia* var. *dubia* 和牛尾蒿无毛变种 *A. dubia* var. *subdigitata*, 这两个变种的分类及命名曾发生过很多混乱。Ling

* 国家教委自然科学基金资助项目。

1995-05-23 收稿。

(1987)研究了这两个变种的模式标本后,对其繁多的命名作了更正,并将这两个变种归属于龙蒿亚属。然而这一更正和归属还没有化学证据的报道。为此,我们以气相色谱-质谱计算机联用的方法研究了这两个变种的精油化学成分,并将结果与蒿亚属及龙蒿亚属有关种类的精油成分进行比较,从精油的化学组成特点来分析这两个变种的分类学地位。

1 材料与方法

样品:牛尾蒿原变种,重 1.3 kg,1994 年 7 月 10 日采于甘肃省迭部县城关;牛尾蒿无毛变种,重 1.5 kg,1994 年 7 月 13 日采于甘肃省榆中县。标本系兰州大学生物系张国梁教授鉴定,存兰州大学生物系标本室。取植株地上部分阴干后剪成 0.5 cm 长,在室温下用石油醚(30~60 ℃)提取两次(每次 24 h),所得到的提取物置密闭容器中保存,待测。

气相条件:气相色谱仪 HP-5840(英国 VG 公司产品)。样品气化温度:250 ℃;进样量:0.2 μl ;毛细管柱:OV₁₀₁, 26 m;程序升温:50 ℃~210 ℃,4 min⁻¹,等热 15 min;载气为氮,柱前压为 1.5 kg/cm²。

质谱条件:质谱仪 ZAB-HS(英国 VG 公司产品),70 e/v 的电子电离法。样品经气相层析分离后,直接进入质谱仪进行质谱分析。

精油成分的鉴定:质谱-计算机自动检索。

精油成分的定量分析:以 Arrebola *et al.* (1994)文中所叙述的方法进行。

2 结果与讨论

从这两个牛尾蒿变种的精油中共鉴定出 82 种化合物,牛尾蒿原变种 54 种(萜类 35 种,芳香类 11 种,脂肪族类 8 种),牛尾蒿无毛变种 67 种(萜类 42 种,芳香类 6 种,脂肪族类 19 种)。两变种的精油中有 39 种化合物(27 种萜类,5 种芳香类和 7 种脂肪族类)相同(表 1)。两变种精油成分的差异为:(A)萜类化合物表现在倍半萜类型的差异,无毛变种含有没药烷型(bisabolanes)单环倍半萜、6,9-愈创木烯(6,9-guaiadiene)、洋甘油菊烯(chamazulene)等二环倍半萜以及 α , β -蒾澄茄油烯(α , β -cubebene)、 β -波旁烯(β -bourbonese)、长叶烯(longifolene)等三环倍半萜,而原变种除了与无毛变种相同类型的倍半萜外,没有上述类型的化合物。(B)芳香类化合物的差异为:原变种只含有苯的衍生物,而无毛变种除了苯的衍生物还有萘衍生物。(C)脂肪族类化合物中,无毛变种含有饱和及较多的不饱和类型,而原变种则以饱和类型为主(表 1)。因此,无毛变种的精油中三类化合物的类型均比原变种多,其化学系统比原变种更为进化。

从精油的萜类化合物组成特点来看,这两个变种精油中萜类化合物主要有薄荷烷型单萜(menthanes)、双环单萜以及丹烷型(cadinanes)、长蒾烷型(longipinanes)、古巴烷型(copaanes)和香橙烷型(aromadendranes)倍半萜,而链状单萜在这两个变种中仅检测出一种(表 1)。这与龙蒿亚属的 *A. campestris* L. subsp. *glutinosa* (De Pascual *et al.*, 1981)、猪毛蒿 *A. scoparia* (Goryaev *et al.*, 1981; Mishurova *et al.*, 1981)以及龙蒿 *A. dracuncul* (Thieme *et al.*, 1972)等植物精油的萜类化合物主要类型相似。而蒿亚属,如北艾 *A. vulgaris* (Sinha *et al.*, 1986; Hurabielle *et al.*, 1981)、毛莲蒿 *A. vestita* (Weyerstahl *et al.*, 1987)及矮蒿 *A. feddei* (Yano Kasumi, 1969)等植物精油中,除了含有薄荷烷型单萜、双

表 1 牛尾蒿两个变种的精油化学成分比较
Table 1 Comparison of chemical constituents of essential oil
between two varieties of *Artemisia dubia* (%)

编号 No.	化合物 compounds	原变种 var. <i>dubia</i>	无毛变种 var. <i>subdigitata</i>	编号 No.	化合物 compounds	原变种 var. <i>dubia</i>	无毛变种 var. <i>subdigitata</i>
1	单萜(Monoterpenes) 链状(Acyclic)	0.40	0.37	20	β -没药烯 β -Bisabolene	—	3.46
	异牻牛儿酸甲酯 Methyl isogeranate			21	广木香内酯 Costunolide	0.72	—
2	单环(Monocyclic)	0.39	0.67	22	α -蛇麻烯 α -Humulene	0.82	1.32
	4-香芹薄荷乙酯 4-Carvomenthyl acetate			双环(Bicyclic)			
3	p -薄荷-2-酮 p -Menthen-2-one	—	0.40	23	α -香柠檬烯 α -Bergamotene	4.20	4.95
4	β -非兰烯 β -Phellandrene		0.20	24	trans-石竹烯 trans-Caryophyllene	4.77	3.63
5	1,8-桉树脑 1,8-Cineole	5.70	5.19	25	α -卡丹烯 α -Cadinene	0.77	1.45
6	双环(Bicyclic)	2.26	0.74	26	α -卡丹烯醇 α -Cadinenol	3.19	1.31
	樟脑 Camphor			27	T-卡丹烯 T-Cadinene	2.53	3.37
7	(+)- α -射酮 (+)- α -Thujone	0.87	1.21	28	T-卡丹烯醇 T-Cadinenol	4.32	2.43
8	(+)-异射酮 (+)-Isotujone	0.71	0.37	29	β -卡丹烯 β -Cadinene	1.14	5.40
9	龙脑 Borneol	1.42	0.90	30	δ -卡丹烯 δ -Cadinene	1.78	1.23
10	乙酰龙脑 Bornyl acetate	2.19	0.59	31	γ -衣兰油烯 γ -Amorphene	1.34	0.73
11	2-龙脑甲醛 2-Bornyl form	0.90	—	32	γ -卡丹烯 γ -Cadinene	0.25	0.92
12	(+)- β -射酮 (+)- β -Thujone	0.89	—	33	卡拉烯 Calemenene	—	1.17
13	三环(Tricyclic)	1.14	0.93	34	6,9-愈创木烯 6,9-Guaiadiene	—	0.35
	对檀香烷 Teresantane			35	洋甘菊油烯 Chamazulene	—	0.11
14	倍半萜 (Sesquiterpenes)	—	1.54	三环(Tricyclic)			
	链状(Acyclic)			36	α -长派烯 α -Longipinens	3.15	4.13
15	金合欢醇 Farnesanol	1.04	—	37	2-檀香烯醇 2-Santalanol	0.65	3.25
16	(Z)- β -金合欢烯 (Z)- β -Farnesene	1.13	—	38	α -古巴烯 α -Copaene	2.47	3.24
17	β -金合欢烯 β -Farnesene	1.84	1.11	39	β -古巴烯 β -Copaene	0.18	1.97
18	(E)- α -金合欢烯 (E)- α -Farnesene	0.53	0.69	40	α -雪松烯 α -Cedrene	0.54	—
19	橙花叔醇 Nerolidol	—	1.88	41	长叶烯 Longifolene	—	0.84
	单环(Monocyclic)			42	雪松醇 Cedrol	—	0.51

Cont.

编号 No.	化合物 compounds	原变种 var. <i>dubia</i>	无毛变种 var. <i>subdigitata</i>	编号 No.	化合物 compounds	原变种 var. <i>dubia</i>	无毛变种 var. <i>subdigitata</i>
43	α -绿叶烯 α -Patchoulene	1.41	0.10		脂肪族类 (Aliphatics)		
44	β -波旁烯 β -Bourbonene	—	0.73	63	饱和 (Saturated)		
45	(+)-香橙烯 (+)-Aromadendrene	4.12	—	64	2,3,3-甲基己烷 2,3,3-Methyl hexane	0.21	1.48
46	(-)-别香橙烯 (-)-Alloaromadendrene	—	2.13	65	14-甲基十六酸甲酯 Methyl 14-methyl hexadecanate	0.46	0.74
47	喇叭烯 Viridiflorene	—	1.14	66	十六烷 Hexadecane	0.13	0.74
48	喇叭烯醇 Palustrol	1.49	—	67	十四烷酸甲酯 Methyl tetradecanate	0.40	0.79
49	β -草澄茄油烯 β -Cubebene	—	1.10	68	十六烷酸 Hexadecanoic acid	0.29	3.81
50	α -草澄茄油烯 α -Cubebene	—	0.82	69	2-甲基-4-己基己烷 2-Methyl-4-hexyl hexane	—	1.88
	芳香类化合物 (Aromatics)			70	16-甲基十七酸甲酯 Methyl 16-methylheptadecanate	1.45	1.14
51	4,5-二甲基-4-苯基环 己-2-烯-酮 4,5-Dimethyl-4-phenylcyclohex-2-en-1-one	3.11	3.01	71	十六烷酸乙酯 Hexadecanyl acetate	—	0.89
52	1-异丁基萘酚 1-Isobutyl naphthalene	0.53	0.94	72	十一烷 Undecane	—	1.59
53	2-氯苯甲醛 2-Chlorobenzaldehyde	3.54	2.31	73	4,7-二甲基十一烷 4,7-Dimethyl undecane	—	3.81
53	苯甲酸甲酯 Methyl benzenemethanate	0.29	1.23	74	2,5-二甲辛烷 2,5-Dimethyl octane	—	1.88
54	2,5-二甲基-4-苯基环 己-2-烯-酮 2,5-Dimethyl-4-phenylcyclohex-2-en-1-one	0.49	—	75	十六烷酸甲酯 Methyl hexadecanate	—	3.81
55	毛蒿素 Capillin	0.73	—		不饱和 (Unsaturated)		
56	1-苯基-1,2-二甲基-3- 甲烯基环戊烷 1- Phenyl-1,2-dimethyl-3- methylene cyclonentane	0.42	0.75	76	3-己烯丙酸酯 3-Hexenyl propanate	—	0.54
57	2-甲基-7-环己基苯并 二氢呋喃 2-Methyl-7-cyclohexyl- benzodihydrofuran	0.89	—	77	4,4-二甲基-5-乙基-2- 庚烯 4,4-Dimethyl-5-ethyl- 2-heptene	—	0.67
58	威杀灵 Acenaphthalene	—	1.53	78	8,11-十八烯酸甲酯 Methyl 8,11-octadeca- dienate	—	0.64
59	1-丁基-2-丁氧基酚酸 二酯 1-Butyl-2- -Butoxyl phthalidate	1.48	—	79	3,4-二甲基-2,4,6-十 烯 3,4-Dimethyl-2,4,6- decatrien	1.37	—
60	邻二甲氧基乙基酚酸 二酯 ortha-Dime- thoxyethyl phthalidate	3.15	—	80	10,14,17-二十烯酸甲 酯 Methyl 10,14,17- eicostrienate	0.42	0.69
61	间三异丙基苯 meta- Triisopropylbenzene	2.84	—	81	9-二十炔 9-Eicosyne	—	2.02
				82	13-甲基-4-乙基-1-壬炔 3-Methyl-4-ethyl-1- nonyne	—	2.73
					4-乙基-1-辛炔-3-醇 4-Ethyl-1-octyne-3-ol	—	2.73

环单萜以及单环、双环倍半萜外,还有多种类型的链状单萜,如牻牛儿苗醇的类似物以及不规则的链状单萜,如蒿酮(*artemisia ketone*)、异蒿酮(*isoartemisia ketone*)、艾醇(*yomoi alcohol*)等,三环萜类种类很少。因此,在化学系统上牛尾蒿的两个变种比蒿亚属植物进化。综上所述,牛尾蒿的两个变种除了形态上与龙蒿亚属特征一致外(Ling, 1987),精油中萜类化合物的环化程度也与龙蒿亚属植物相似,将这两个变种归属于龙蒿亚属符合蒿属植物系统发生规律。

参 考 文 献

- Arrebola M L, Navarro M C, Jimenez J *et al.*, 1994. Yield and composition of the essential oil of *Thymus serpylloides* subsp. *serpylloides*. *Phytochemistry*, **36**: 67~72
- De Pascual-T J, Bellide I S, Alberdi M R *et al.*, 1981. Essential oil of *Artemisia campestris* Linn. sub. *glutinosa*. *Riv Ital EPPOS*, **63** (4): 205~208
- Goryaev M I, Sharipova F S, El'chibekova L A *et al.*, 1981. Essential oil of *Artemisia scoparia*. *Khim Priro Soedin.* (5): 560~564
- Hurabielle M, Malsot M, Paris M, 1981. Chemical study of two oils from wormwood: *Artemisia herba-alba* ASSO and *Artemisia vulgaris* Linn. of chemotaxonomic interest. *Riv Ital EPPOS*, **63** (6): 296~299
- Ling Yeou-ruenn, 1987. On the status of *Artemisia dubia* Wall. ex Bess. and *A. myriantha* Wall. ex Bess. (Compositae). *Kew Bulletin*, **42** (2): 443~445
- Sinha G K, Baslas K K, 1968. Essential oil from *Artemisia vulgaris*. *Perfum. Essent Oil Rec*, **59** (12): 866~868
- Weyerstahl P, Kaul V K, Werauch M, 1987. Volatile constituents from *Artemisia vestita* oil. *Planta Med.* **53** (1): 66~73
- Thieme H, Nguyen Thi Tam, 1972. Accumilation and composition of essential oil in *Satureia hortensis*, *Satureia montana* and *Artemisia dracunculus* during ontogenesis. 1. Literature review, Thin-layer and gas chromatographic studies. *Pharmazie*, **27** (4): 255~265
- Yano Katsumi, 1969. Constituents of the essential oil from *Artemisia feddei* and structure of yomogi alcohol A *J Sci Hiroshima Univ Ser A-2*, **33** (3): 285~294